

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **JP09-235401 A** p. 14  
(43)Date of publication of application: **09.09.1997**  
  
(51)InternationalClassification: **C08J9/04; C08K5/5333; C08L33/24;**  
**//C08F220/52; (C08L33/24; C08L63:00)**  
(21)Application number: **JP09-032496** ✓  
(22)Date of filing: **18.02.1997**  
(71)Applicant: **ROEHM GMBH**  
(72)Inventor: **KRIEG MANFRED; GEYER HANS-JUERGEN;**  
**PIP WOLFGANG**  
  
(30)Priority  
    Priority number **96 19606530**  
    Priority date **22.02.1996**  
    Priority country **DE**

### **(54) PRODUCTION OF FLAME-RETARDED POLYMETHACRYLIMIDE FOAM, POLYMETHACRYLIMIDE FOAM, AND FLAME-RETARDANT ADDITIVE**

#### **(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for producing a flame-retarded polymethacrylimide foam capable of controlling the use of a flame-retardant and attaining as high an LOI value as possible by adding a specified component.

**SOLUTION:** In the production of a flame-retarded polymethacrylimide foam, an ordinary flame-retardant and 0.1 to 4wt.% of an epoxy resin are added to a polymerization batch for polymethacrylimide foam. The flame-retardant is a halogen or phosphorus compd. It is advantageously an organophosphorus compd., particularly dimethyl methanephosphonate. The amt. of this compd. is usually about 5 to 15wt.% based on the monomer used. Examples of preferred epoxy resins include bisphenol A/epichlorohydrin oligomer, bisphenol F/ epichlorohydrin oligomer and a combination of them, which may contain a cross-linking agent (such as 1,6-hexane diglycidyl ether).

## Claims

---

### [Claim(s)]

**[Claim 1]**A manufacturing method of poly methacrylic imide form adding usual fireproofing reagent and 0.1 to 4 weight % of epoxy resins in polymerization batch for poly methacrylic imide form in a manufacturing method of poly methacrylic imide form flame proofed and which was flame proofed.

**[Claim 2]**A method according to claim 1 of adding 0.2 to 2.5 weight % of epoxy resins in polymerization batch.

**[Claim 3]**A method according to claim 2 of adding 0.4 to 2.1 weight % of epoxy resins in polymerization batch.

**[Claim 4]**A method given [ from Claim 1 to 3 ] in any 1 clause which uses dimethylmethane phosphonate as usual fireproofing reagent.

**[Claim 5]**Poly methacrylic imide form having 25 or more LOI values.

**[Claim 6]**The poly methacrylic imide form according to claim 5 whose LOI value is 26 or more.

**[Claim 7]**Poly methacrylic imide form having 25 or more LOI values and which was manufactured based on a method given [ from Claim 1 to 4 ] in any 1 clause.

**[Claim 8]**A flame-proofing additive agent for poly methacrylic imide form which consists of epoxy resins.

## Detailed Description

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

**[Field of the Invention]** This invention relates to the manufacturing method, the poly methacrylic imide form, and the flame-proofing additive agent of the poly methacrylic imide form flame proofed.

#### [0002]

**[Description of the Prior Art]** Poly methacrylic imide form is conventionally publicly known (for example, refer to the Germany patent No. 2726260 Description). This for the high thermal type-like stability, good pressure resistance, and slight weight, For example, it has a large use as a layer processing material or a core raw material of a form complex (refer to the Germany patent No. 2822885 Description, the Germany patent application public presentation No. 3304882 Description, and the US,4316934,B Description). When using it especially by airplane manufacture, a high demand is set up about low inflammability.

**[0003]** The so-called highest possible value of the minimum oxygen density expressed with the form of a LOI value (Lowest Oxygen Index) is contained especially in this demand. The more LOI is high, the more the charge of a sample board cannot ignite easily. A LOI value is an ATSM standard. D 2863 : It is measured by Standard Method of Test for Flammability of Plastics Using the Oxygen Index Method. A LOI value is equivalent to the oxygen / nitrogen gas mixture in which the synthetic resin sample which lit the upper bed portion is just burned down thoroughly. For example, in poly methacrylic imide form, only addition of fireproofing reagent can attain the high LOI value above 23.

**[0004]** The methacrylic nitril which contains phosphoric acid and JIPUROMU propyl phosphate as formic acid and a flame-proofing additive as a foaming agent from the Germany patent No. 2047096 Description, The polymethacrylamide form which was manufactured by heating the copolymer which consists of methacrylic acid, methyl methacrylate, and a maleic anhydride and which was flame proofed is publicly known. If it heats at 150-200 \*\*, the ring closure of the unit of methacrylic nitril and methacrylic acid will be carried out, and it will become per methacrylic imide. Since phosphor content is 1.5 to 3 weight %, the water absorption of such form is high in comparison, and mobilization arises with a flame-proofing additive further for it not to be desirable.

**[0005]** According to the European Patent No. 146892 Description, this problem is solved by using or using together organophosphorus compound (DMMP), for example, dimethylmethane phosphonate, or diethylether alkoxy carbonylmethanephosphonate. These compounds are usually used for the polymerization batch of poly methacrylic imide form in

about 5 to 15weight % of quantity. In this way, a LOI value can be made to reach by about 24. Since comparatively a lot of fireproofing reagent brings positive degradation to the characteristic like pressure resistance as compared with the form which always is not flame proofed still, more for example, efforts to restrict use of DMMP to minimum, for example are made.

**[0006]**An epoxy resin is obtained from making an aromatic dihydroxy compound, for example, bisphenol A, or the bisphenol F and epichlorohydrin (1-Krol 2,3-epoxy propane) condense, This resin can be stiffened as liquefied casting resin (reaction resin) using a cross linking agent, for example, polyfunctional alcohol, or AMINO. An epoxy resin, Comparatively as a flameproof synthetic resin. . [ publicly known ] (For example, .) M.W.Ranney (1974): Fire Resistant and Flame Retardant Polymers, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, London, Refer to England and 123-126 page. The flame-proofing operation of the epoxy casting resin which has not been hardened as an additive to poly methacrylic imide form is not known.

**[0007]**

**[Problem to be solved by the invention]**There is SUBJECT of this invention in providing the flame-proofing method for having been improved for poly methacrylic imide form which makes it possible to restrict use of conventional fireproofing reagent like DMMP, and to attain the highest simultaneous possible LOI value.

**[0008]**

**[Means for solving problem]**In the manufacturing method of the poly methacrylic imide form flame proofed, said SUBJECT is solved by adding usual fireproofing reagent and 0.1 to 4 weight % of epoxy resins in polymerization batch for poly methacrylic imide form.

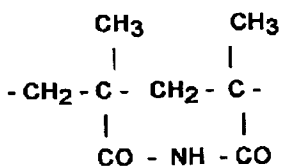
**[0009]**This invention includes further poly methacrylic imide form which has 25 or more LOI values. Use of an epoxy resin as a flame-proofing additive for poly methacrylic imide form is included similarly. By a method by this invention, poly methacrylic imide form which has a high LOI value and a good mechanical characteristic and which was flame proofed is obtained. Bringing about an improvement of such a LOI value completely had usual fireproofing reagent and an unexpected combination of an epoxy resin at that time.

**[0010]**

**[Mode for carrying out the invention]**

Poly methacrylic imide form poly methacrylic imide form is a structural formula. : [0011]

**[Chemical formula 1]**



**[0012]**It is shown by \*\*\*\*\*, and from 50weight % of a unit of a polymer, there are many these units and they occupy 60 to 90 weight % advantageously. When heating this unit at 150-250 \*\*, it is formed by ring closure isomer-ized reaction from a unit which methacrylic acid and methacrylic nitril adjoined (refer to the Germany patent No. 1817156 Description, the Germany patent No. 2726259 Description, and the European Patent No. 146892 Description). First a monomer Usually, a temperature low under existence of a radical polymerization initiator, for example, 30-60 \*\*, A catalyst precursor is manufactured and it is made to foam with a foaming agent contained by ranking second and heating this catalyst precursor to about 180-250 \*\* by carrying out afterbaking to 60-120 \*\*, and polymerizing it succeedingly (refer to the European Patent No. 356714 Description).

**[0013]**The monomer mixture used for manufacture of form contains methacrylic acid and methacrylic nitril as a basic component by the mole ratios 2:3-3:2 advantageously. Since the conversion to the methacrylic imido group of the monomer which polymerized does not always advance thoroughly between heating of a reaction batch and foaming, this polymer contains the monomeric unit often used in early stages of the small rate again. Another non-imide system unit is additionally used together, and can originate in the comonomer which the unit which polymerized being difficult or completely cannot convert into an annular imido group. As comonomer, for example Acrylic acid or methacrylic acid, Ester, styrene, maleic acid or its anhydride, itaconic acid or its anhydride, vinyl pyrrolidone, VCM/PVC, or a vinylidene chloride with the lower alcohol which has especially a carbon atom of 1-4 can be used. The rate of comonomer should not exceed 10 weight % advantageously 30weight %.

**[0014]**As another monomer, similarly The cross linking agent, for example, allyl acrylate, of a small quantity [ a publicly known method ], Polyvalent metallic salt of allyl methacrylate, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, acrylic acid, or methacrylic acid, for example, magnesium methacrylate, is used advantageously. A quantity rate is 0.05 to 1 weight %, for example.

**[0015]**A thing, for example, an azo compound, for example, AZOJI isobutyronitrile, usual [ as a polymerization initiator ] to a polymerization of the very thing methacrylate, And peroxide, for example, dibenzo RUPERU oxide, or JIRAU roil peroxide, Or other peroxide compounds, for example, t-butyl PEROKUTANO art, Or pel ketal, For example, a redox reaction initiator is used depending on the case (for this reason.). All of a sudden \*\*\*\* H.Rauch-Puntigam, Th.

This text is a machine translation offered by JPO and INPIT.  
Please see appendix

Voelker and Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer and Heidelberg, 1967 Or Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.1, 286 pages, John Wiley & Sons, New York, 1978 references. A polymerization initiator is advantageously used in 0.01 to 0.3weight % of quantity to starting material. It is also advantageous to combine a polymerization initiator which has the different decomposition characteristic about time and temperature. For example, t-butyl per pivalate, t-butyl per benzoate, and t-butyl \*\*\*\*- 2-ethylhexanoate are preferred.

**[0016]**For foaming of a catalyst precursor in a conversion process to a polymer of imido group content, a foaming agent which forms the gaseous phase by decomposition or evaporation at 150-250 °C is used by a publicly known method. A foaming agent which has amide structure, for example, urea, monomethyl urea or N,N'-dimethylurea, a formamide, or the monomethyl formamide can separate ammonia or amine in the case of decomposition, and these can contribute for additional formation of an imido group. However, it is also possible to use fatty alcohol, for example, propanol, butanol, isobutanol, a pentanol, or a hexanol of monovalence which has a foaming agent which does not contain nitrogen, for example, formic acid, water, or a carbon atom of 3-8. A foaming agent is used in about 0.5 to 3weight % of quantity to a monomer by which normal use was carried out in a reaction batch.

**[0017]**As a metal salt additive which carries out a smoke-consuming operation simultaneously, according to the Germany patent No. 2726260 Description, into this mixture further, Acrylate of an alkaline metal, alkaline-earth metals, tin, a zirconium, or lead, methacrylate, or another compound of said metal can be added as long as they are fusible in a monomer batch. The usual quantity is in 0.5 to 2weight % of within the limits to other monomers.

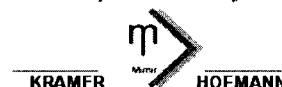
**[0018]**A conductive particle can be added in order to prevent static electricity electrification which is not preferred based on the European Patent No. 356714 Description. In this case, metal, for example, aluminum, nickel, an iron alloy, titanium, tin, or the particles that consist of conductive carbon black again can be used. There may be the amount used in 0.1 to 10weight % of the range to the used monomer, and is usually used at about 1 to 5 weight %.

**[0019]**As a flame-proofing additive usual flame-proofing additive, a publicly known halogenated compound or phosphorus compounds is used. The organophosphorus compound by the European Patent No. 146892 Description, especially dimethylmethane phosphonate (DMMP) are advantageous. The amount of anticipated use is in about 5 to 15weight % of within the limits to a use monomer. For example, if the amount of DMMP used is increased, generally the other heat and mechanical properties of form will deteriorate.

**[0020]**In order to obtain the usual advantageous characteristic and the poly methacrylic

This text is a machine translation offered by JPO and INPIT.  
Please see appendix

powered by



imide form which has a high LOI value simultaneously, according to this invention, the conventional flame-proofing additive is compensated by addition of an epoxy resin. In that case, to all the batches of a monomer, it is 5 to 10 weight % of quantity, and 0.1 to 4 weight % of epoxy resins use DMMP advantageously together with 0.4 to 2.1 weight % especially 0.2 to 2.5 weight % advantageously, respectively.

**[0021]** The epoxy resin called epoxy reaction resin, An aromatic dihydroxy compound, for example, bisphenol A, or the bisphenol F and an epoxy compound, for example, a condensation product with epichlorohydrin (1-Krol 2.3-epoxy propane), are contained as oligomer which has molecular weight about 500 to 2000 Dalton. Depending on the case, these contain alcohol of a cross linking agent, for example, many functional values, or amine of many functional values simultaneously. Suitable epoxy reaction resin, for example Bisphenol A-epichlorohydrin oligomer or bisphenol F-epichlorohydrin oligomer, Or it may contain, both combination and cross linking agent, for example, 1.6-hexanediol diglycidyl ether. Especially suitable epoxy reaction resin About 50 weight % of bisphenol A-epichlorohydrin oligomer, About 25 weight % of bisphenol F-epichlorohydrin oligomer is contained, and in that case, the molecular weights of oligomer are about 700 Dalton, and contain about 25 weight % of 1.6-hexanediol diglycidyl ether as a cross linking agent. The \*\*\*\*ing output is marketed (for example, trade name Ruetapox<sup>(R)</sup> 0166/[ of Bakelite GmbH, Iserlohn, and Deutschland ] S).

**[0022]**

**[Working example]**

Manufacture methacrylic acid 50 weight section of poly methacrylic imide form which has a different flame-proofing additive, And methacrylic nitril 50 weight section, formamide 2.5 weight section, H<sub>2</sub>O 1 weight section, t-butyl pel pivalate 0.1 weight section, Fireproofing reagent of quantity which is different, respectively into a homogeneous mixture which consists of t-butylperbenzoate 0.1 weight section, t-butyl \*\*\*\*- 2-ethylhexanoate 0.034 weight section, and ZnO 0.7 weight section was added.

**[0023]** As fireproofing reagent, they are dimethylmethane phosphonate (DMMP) and an epoxy resin. Ruetapox<sup>(R)</sup> 0166/S (50 weight % of bisphenol A-epichlorohydrin oligomer) About 25 weight % of bisphenol F-epichlorohydrin oligomer, About 25 weight % of 1.6-hexanediol-diglycidyl-ether; manufacturer Bakelite GmbH, Iserlohn, and Deutschland were used as a molecular weight of about 700 dalton of oligomer, and a cross linking agent.

**[0024]** A plate with a size of 500x500x23 mm was polymerized between glass plates of two sheets which surrounded this mixture in seal code at 38 \*\* for 48 hours. This plate was succeedingly heat-treated at 115 \*\* for 3 hours. It was made to foam by subsequently to about 220 \*\* heating an obtained polymer plate for 2 hours. From this home plate, thermal

This text is a machine translation offered by JPO and INPIT.  
Please see appendix

powered by

type-like stability is based [ density ] on DIN 53424 by kg/m<sup>3</sup>based on DIN 53421 in pressure resistance, and it is an ASTM standard about a LOI value. It measured based on D 2863.

[0025]The quantity and the checked value of fireproofing reagent are clear from a lower table.

[0026]

[Table 1]

パッチ	A	B	C	D	E	F	G
DMMP (重量部)	10	15	10	7.5	10	10	0
Rütapox® 0166/S (重量部)	0	0	0.5	0.5	1.5	2.0	1.0
密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	74.8	75.2	73.1	65.7	88	143	75
耐圧強度 [N/mm <sup>2</sup> ]	1.08	0.93	1.47	1.33	n.b.	n.b.	1.7
熱形状安定性 [°C]	195	204	206	205	n.b.	n.b.	200
LOI	23	24	28	26	27	30	21

n.b. = 測定せず



## Appendix

The origin of this translation is the web service "Patent Abstracts of Japan" (PAJ).

PAJ is provided by the Patent Office of Japan (JPO) and the National Center for Industrial Property Information and Training (INPIT).

JPO and INPIT give the following hint on there service:

***JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.***

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.***
- 2. \*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.***
- 3. In the drawings, any words are not translated.***

This text is an machine translation, may be not perfect and is not suitable for any process of law.

For more information see [http://www.ipdl.inpit.go.jp/homepg\\_e.ipdl](http://www.ipdl.inpit.go.jp/homepg_e.ipdl) .

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平9-235401

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/04	C E Y		C 0 8 J 9/04	C E Y
C 0 8 K 5/5333			C 0 8 K 5/5333	
C 0 8 L 33/24	L J W		C 0 8 L 33/24	L J W
// C 0 8 F 220/52	M N D		C 0 8 F 220/52	M N D
(C 0 8 L 33/24				

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-32496	(71) 出願人	390009128 レーム ゲゼルシャフト ミット ベシユ レンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ ルシエンアレー 17-21
(22) 出願日	平成9年(1997)2月18日	(72) 発明者	マンフレート クリーク ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット ケ ッセルフートヴェーク 19
(31) 優先権主張番号	1 9 6 0 6 5 3 0 . 5	(72) 発明者	ハンス-ユルゲン ガイアー ドイツ連邦共和国 ミュールタール シュ ロースガルテンシュトラッセ 4
(32) 優先日	1996年2月22日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ ( D E )		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防炎加工したポリメタクリルイミド・フォームの製造方法、ポリメタクリルイミド・フォームおよび防炎加工添加剤

(57) 【要約】

【課題】 DMMPのような従来の防炎加工剤の使用を制限し、かつ同時に可能な限り高いL O I 値を達成することを可能にする、ポリメタクリルイミド・フォームのための改良された防炎加工法を提供する。

【解決手段】 防炎加工したポリメタクリルイミド・フォームの製造方法において、ポリメタクリルイミド・フォームのための重合バッチに通常の防炎加工剤、およびエポキシ樹脂0.1〜4重量%を添加する。

【効果】 高いL O I 値および良好な機械特性を有する防火性ポリメタクリルイミド・フォームが得られる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 防災加工したポリメタクリルイミド・フォームの製造方法において、ポリメタクリルイミド・フォームのための重合バッチに通常の防災加工剤、およびエポキシ樹脂0.1～4重量%を添加することを特徴とする、防災加工したポリメタクリルイミド・フォームの製造方法。

【請求項2】 重合バッチにエポキシ樹脂0.2～2.5重量%を添加する請求項1記載の方法。

【請求項3】 重合バッチにエポキシ樹脂0.4～2.1重量%を添加する請求項2記載の方法。

【請求項4】 通常の防災加工剤として、ジメチルメタンホスホネートを使用する、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 LOI値25以上を有することを特徴とする、ポリメタクリルイミド・フォーム。

【請求項6】 LOI値が26以上である、請求項5記載のポリメタクリルイミド・フォーム。

【請求項7】 LOI値25以上を有することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法に基づき製造されたポリメタクリルイミド・フォーム。

【請求項8】 エポキシ樹脂からなる、ポリメタクリルイミド・フォームのための防災加工添加剤。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は防災加工したポリメタクリルイミド・フォームの製造方法、ポリメタクリルイミド・フォームおよび防災加工添加剤に関する。

**【0002】**

【従来の技術】ポリメタクリルイミド・フォームは従来公知である（たとえば、ドイツ国特許第2726260号明細書参照）。これは、その高い熱形状安定性、良好な耐圧強度およびわずかな重量のために、たとえば層加工材料またはフォーム複合体のコア原料としての広い用途を有する（ドイツ国特許第2822885号明細書、ドイツ国特許出願公開第3304882号明細書、米国特許第4316934号明細書参照）。特に航空機製造で使用する際には、低い引火性に関して高い要求が設定される。

【0003】該要求には特に、LOI値（Lowest Oxygen Index）の形で表される、いわゆる下限酸素濃度の、可能な限り高い値が含まれている。LOIが高ければ高いほど、試験材料は引火しにくい。LOI値は、ATSM規格 D 2863: Standard Method of Test for Flammability of Plastics Using the Oxygen Index Methodで測定される。LOI値は、上端部分に点火した合成樹脂試料がまさに完全に焼失する、酸素/窒素ガス混合物に相当する。たとえば23より上の高いLOI値は、ポリメタクリルイミド・フォームにおいては、防災加工剤の添加によってのみ達成可能である。

【0004】ドイツ国特許第2047096号明細書から、発泡剤としてギ酸および防災加工添加物としてリン酸およびジプロムプロピルホスフェートを含有するメタクリルニトリル、メタクリル酸、メチルメタクリレートおよび無水マレイン酸からなるコポリマーを加熱することにより製造された、防災加工されたポリメタクリルイミド・フォームが公知である。150～200℃に加熱すると、メタクリルニトリルおよびメタクリル酸の単位は閉環し、メタクリルイミド単位になる。燐光物質含有率が1.5～3重量%であるため、こうしたフォームの水分吸収は比較的が高く、さらに防災加工添加物によって、好ましくないことに軟化作用が生ずる。

【0005】ヨーロッパ特許第146892号明細書によれば、この問題を、有機リン化合物、たとえばジメチルメタンホスホネート（DMMP）またはアルコキシカルボニルメタンホスホン酸ジエチルエーテルを使用もしくは併用することによって解決している。これらの化合物は通常、ポリメタクリルイミド・フォームの重合バッチに、約5～15重量%の量で使用される。こうしてLOI値を約24までに到達させることができる。比較的大量の防災加工剤は常になお、たとえば防災加工されていないフォームと比較して耐圧強度のような特性に確実な劣化をもたらすので、たとえばDMMPの使用を最低限に制限する努力がなされる。

【0006】エポキシ樹脂は、芳香族ジヒドロキシ化合物、たとえばビスフェノールAまたはビスフェノールFとエピクロロヒドリン（1-クロル-2,3-エポキシプロパン）とを縮合させることより得られ、該樹脂は、液状の注型用樹脂（反応樹脂）として架橋剤、たとえば多官能性アルコールまたはアミノを使用して硬化させることができる。エポキシ樹脂は、比較的防災性の合成樹脂として公知である（たとえば M.W.Ranney (1974): Fire Resistant and Flame Retardant Polymers, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, London, England, 123-126ページ参照）。ポリメタクリルイミド・フォームへの添加物としての、硬化していないエポキシ注型用樹脂の防災作用は知られていない。

**【0007】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、DMMPのような従来の防災加工剤の使用を制限し、かつ同時に可能な限り高いLOI値を達成することを可能にする、ポリメタクリルイミド・フォームのための改良された防災加工法を提供することにある。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】前記課題は、防災加工したポリメタクリルイミド・フォームの製造方法において、ポリメタクリルイミド・フォームのための重合バッチに通常の防災加工剤、およびエポキシ樹脂0.1～4重量%を添加することによって解決される。

【0009】本発明はさらに、LOI値25以上を有す

るポリメタクリルイミド・フォームを包含する。ポリメタクリルイミド・フォームのための防災加工添加物としてのエポキシ樹脂の使用も同様に包含される。本発明による方法によって、高いLOI値および良好な機械特性を有する防災加工したポリメタクリルイミド・フォームが得られる。その際、通常の防災加工剤とエポキシ樹脂の組み合わせが、このようなLOI値の改善をもたらすことは全く意想外であった。

【0010】

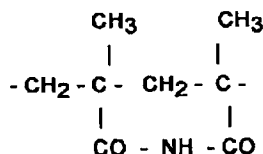
【発明の実施の形態】

ポリメタクリルイミド・フォーム

ポリメタクリルイミド・フォームは、構造式：

【0011】

【化1】



【0012】の繰り返し単位によって示され、該単位が重合体の単位の50重量%より多く、有利には60～90重量%を占める。該単位は、150～250℃に加熱する際にメタクリル酸とメタクリルニトリルの隣接した単位から閉環異性体化反応により形成される（ドイツ国特許第1817156号明細書、ドイツ国特許第2726259号明細書、ヨーロッパ特許第146892号明細書参照）。通常はまず、モノマーをラジカル重合開始剤の存在下で低い温度、たとえば30～60℃、引き続き60～120℃に後加熱して重合させることにより前駆物質を製造し、該前駆物質を次いで約180～250℃へ加熱することによって含有された発泡剤により発泡させる（ヨーロッパ特許第356714号明細書参照）。

【0013】フォームの製造に使用されるモノマー混合物は、メタクリル酸およびメタクリルニトリルを、有利にはモル比2：3～3：2で主要成分として含有する。重合したモノマーのメタクリルイミド基への変換は反応バッチの加熱および発泡の間には常に完全に進行するとは限らないので、該ポリマーはしばしばまた僅少割合の初期に使用したモノマー単位を含有する。別の、非イミド系単位は、付加的に併用され、その重合した単位が困難にもしくは全く環状イミド基に転化できないコモノマーから由来することができる。コモノマーとしては、たとえば、アクリル酸またはメタクリル酸と、特に1～4の炭素原子を有する低級アルコールとのエステル、スチレン、マレイン酸またはその無水物、イタコン酸またはその無水物、ビニルピロリドン、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンを使用することができる。コモノマーの割合は30重量%、有利には10重量%を越えるべきでない。

【0014】別のモノマーとしては、同様に公知の方法で少量の架橋剤、たとえばアクリルアクリレート、アクリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートもしくはエチレングリコールジメタクリレート、またはアクリル酸もしくはメタクリル酸の多価金属塩、たとえばマグネシウム-メタクリレートが有利に使用される。量割合は、たとえば0.05～1重量%である。

【0015】重合開始剤として、自体メタクリレートの重合に通常のもの、たとえばアゾ化合物たとえばアゾジイソブチロニトリル、ならびにペルオキシドたとえばジベンゾールペルオキシドもしくはジラウロイルペルオキシド、または他のペルオキシド化合物たとえばトーブチルペロクタノアート、またはペルケタール、たとえば場合によってはレドックス反応開始剤が使用される（このためにはたとえばH. Rauch-Puntigam, Th. Voelker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 または Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.1, 286ページ, John Wiley & Sons, New York, 1978参照）。有利には重合開始剤は、出発物質に対して0.01～0.3重量%の量で使用される。時間および温度に関して異なる分解特性を有する重合開始剤を、組み合わせることも有利である。好適なのは、たとえばトーブチルペルピバレート、トーブチルペルベンゾエートおよびトーブチルペル-2-エチルヘキサノエートである。

【0016】イミド基含有の重合体への変換過程での前駆物質の発泡のためには、公知の方法で、150～250℃で分解または蒸発によって気相を形成する発泡剤を使用する。アミド構造を有する発泡剤、たとえば尿素、モノメチル尿素またはN, N'-ジメチル尿素、ホルムアミドまたはモノメチルホルムアミドは分解の際、アンモニアまたはアミンを遊離し、これらはイミド基の付加的な形成のために貢献することができる。しかしながら、窒素を含有しない発泡剤、たとえばギ酸、水または3～8の炭素原子を有する一価の脂肪族アルコール、たとえばプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノールまたはヘキサノールを使用することも可能である。発泡剤は反応バッチ中で、通常使用されたモノマーに対して約0.5～3重量%の量で使用される。

【0017】同時に消煙作用する金属塩添加物として、ドイツ国特許第2726260号明細書に従って該混合物にさらに、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、またはスズまたはジルコニウムまたは鉛のアクリル酸塩もしくはメタクリル酸塩、または前記金属の別の化合物を、それらがモノマーバッチ中で可溶性である限り、添加することができる。通常量は、他のモノマーに対して0.5～2重量%の範囲内にある。

【0018】ヨーロッパ特許第356714号明細書に基づき、好ましくない静電気帯電を防止するために、導電性粒子の添加を行うことができる。この場合には、金

属、たとえばアルミニウム、ニッケル、鉄合金、チタンもしくはスズ、或いはまた導電性カーボンブラックからなる粒子を使用することができる。使用量は、使用されたモノマーに対して0.1～10重量%の範囲内であってよく、通常は約1～5重量%で使用する。

#### 【0019】防炎加工添加物

通常の防炎加工添加物としては、公知のハロゲン化合物またはリン化合物を使用する。有利であるのは、ヨーロッパ特許第146892号明細書による有機リン化合物、特にジメチルメタンホスホネート（DMMP）である。通常の使用量は、使用モノマーに対して約5～15重量%の範囲内にある。たとえばDMMPの使用量を増やすと、一般にフォームのその他の熱および機械的特性が劣化される。

【0020】通常の有利な特性および同時に高いLOI値を有するポリメタクリルイミド・フォームを得るために、本発明によれば従来の防炎加工添加物をエポキシ樹脂の添加によって補う。その際、有利にはそれぞれモノマーの全バッチに対して、DMMPを5～10重量%の量で、エポキシ樹脂0.1～4重量%、有利には0.2～2.5重量%、特に有利には0.4～2.1重量%と一緒に使用する。

【0021】エポキシ反応樹脂とも称されるエポキシ樹脂は、芳香族ジヒドロキシ化合物たとえばビスフェノール-Aまたはビスフェノール-Fと、エポキシ化合物たとえばエピクロルヒドリン（1-クロル-2,3-エポキシプロパン）との縮合生成物を分子量約500～2000ドルトンを有するオリゴマーとして含有する。場合によっては、これらは同時に架橋剤、たとえば多官能価のアルコールまたは多官能価のアミンを含有する。好適なエポキシ反応樹脂は、たとえばビスフェノール-A-エピクロルヒドリン-オリゴマーまたはビスフェノール-F-エピクロルヒドリン-オリゴマー、または両者の組合せ、および架橋剤、たとえば1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルを含有していてもよい。特に好適なエポキシ反応樹脂は、ビスフェノール-A-エピクロルヒドリン-オリゴマー約50重量%、ビスフェノール-F-エピクロルヒドリン-オリゴマー約25重量%を含有し、その際オリゴマーの分子量は約700ドル

トンであり、並びに1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル約25重量%を架橋剤として含有する。相応する生成物は市販されている（たとえば Bakelite GmbH, Iserlohn, Deutschland の商品名 Ruetapox<sup>(R)</sup> 0166/S）。

#### 【0022】

##### 【実施例】

異なる防炎加工添加物を有するポリメタクリルイミド・フォームの製造

メタクリル酸50重量部、およびメタクリルニトリル50重量部、ホルムアミド2.5重量部、H<sub>2</sub>O1重量部、トープチルペルピバレート0.1重量部、トープチルペルベンゾアート0.1重量部およびトープチルペル-2-エチルヘキサノアート0.034重量部およびZnO0.7重量部からなる均質な混合物に、それぞれ異なる量の防炎加工剤を添加した。

【0023】防炎加工剤として、ジメチルメタンホスホネート（DMMP）およびエポキシ樹脂 Ruetapox<sup>(R)</sup> 0166/S（ビスフェノール-A-エピクロルヒドリン-オリゴマー50重量%、ビスフェノール-F-エピクロルヒドリン-オリゴマー約25重量%、オリゴマーの分子量約700ドルトン、架橋剤として1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル約25重量%；製造元 Bakelite GmbH, Iserlohn, Deutschland）を使用した。

【0024】該混合物を38℃で48時間、シールコードで包囲した2枚のガラス板の間で、500×500×23mmの大きさのプレートに重合させた。該プレートを引き続き115℃で3時間熱処理した。得られたポリマープレートを、次いで約220℃に2時間加熱することにより発泡させた。該フォームプレートから、密度をkg/m<sup>3</sup>で、耐圧強度をDIN 53421に基づき、熱形状安定性をDIN 53424に基づき、およびLOI値をASTM規格 D 2863に基づき測定した。

【0025】防炎加工剤の量および確認された値は下の表から明らかである。

#### 【0026】

【表1】

バッチ	A	B	C	D	E	F	G
DMMP (重量部)	10	15	10	7.5	10	10	0
Ruetapox® 0166/S (重量部)	0	0	0.5	0.5	1.5	2.0	1.0
密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	74.8	75.2	73.1	65.7	88	143	75
耐圧強度 [N/mm <sup>2</sup> ]	1.08	0.93	1.47	1.33	n.b.	n.b.	1.7
熱形状安定性 [°C]	195	204	206	205	n.b.	n.b.	200
LOI	23	24	28	26	27	30	21

n.b. = 測定せず

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> C 0 8 L 63:00)	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
--	------	--------	-----	--------

(72)発明者 ヴォルフガング ビープ  
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット ビ  
ューセルシュトラッセ 15